

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-217603

(43)Date of publication of application : 18.08.1998

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

B32B 27/00

D21H 19/36

(21)Application number : 09-027733

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 12.02.1997

(72)Inventor : TOMIOKA HIROSHI
SANTO TAKESHI
KONDO YUJI
SUGATA HIROYUKI

(54) RECORDING MEDIUM, ITS MANUFACTURE, IMAGE FORMING METHOD USING THIS, AND DISPERSION LIQUID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve an ink absorption in a multiple recording of ink, and reduce beading and bronzing by a method wherein an ink receptor layer contains an inorganic acid and an organic acid having a carboxyl group.

SOLUTION: An ink receptor layer containing an alumina hydrate and a binder, is made to contain one kind or more of inorganic acids and organic acids having a carboxyl group respectively. The organic acid which is liberated in a dispersion liquid acts each other with a colloidal alumina hydrate by the action of the inorganic acid, and forms a uniform weak aggregate. For this reason, even when this dispersion liquid is thickly applied on a base member, in the vicinity of the surface, small particle diameters do not densely aggregate, and comparatively large pores become easy to form on the surface of the coated layer. For this reason, the absorption speed of an ink becomes high, and even at the time of a multiple recording with ink, the aggregation of ink dots is hard to generate, and beading and bronzing are prevented from generating.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A record medium characterized by said ink absorbing layer containing an inorganic acid and an organic acid which has a carboxyl group in a record medium which prepared an ink absorbing layer containing hydrated alumina and a binder on a base material.

[Claim 2] A record medium according to claim 1 whose primary dissociation exponent electric dissociation exponent of said inorganic acid (I) is three or less.

[Claim 3] A record medium according to claim 2 with which said inorganic acid is chosen from a hydrochloric acid, a nitric acid, and phosphoric acid.

[Claim 4] A record medium according to claim 1 which has the primary dissociation exponent electric dissociation exponent of said organic acid (O) in the range of 1-5.

[Claim 5] A record medium according to claim 4 with which said organic acid is chosen from formic acid, an acetic acid, a chloroacetic acid, a lactic acid, a citric acid, oxalic acid, a maleic acid, and a malonic acid.

[Claim 6] A record medium according to claim 1 electric dissociation exponent (O) of said organic acid and electric dissociation exponent (I) of an inorganic acid have a relation of electric dissociation exponent(O) > electric dissociation exponent (I).

[Claim 7] said inorganic acid -- 1g of hydrated alumina -- receiving -- 1micromol-1000micromol -- a record medium according to claim 1 contained.

[Claim 8] said organic acid -- 1g of hydrated alumina -- receiving -- 1micromol-1000micromol -- a record medium according to claim 1 contained.

[Claim 9] A record medium according to claim 1 with which said inorganic acid and organic acid are contained in 10:1-1:10 by mole ratio.

[Claim 10] A record medium according to claim 1 by which said hydrated alumina is expressed with the following formulas.

aluminum $2O_3-n(OH)_2$ and mH_2O (n expresses an integer of 0-3 among a formula, m expresses the number of 0-10, and n and m are not set to 0 at coincidence)

[Claim 11] A record medium according to claim 1 with which said hydrated alumina and binder are contained in 1:1-30:1 by weight ratio.

[Claim 12] An image formation method characterized by using a record medium according to claim 1 to 11 as a record medium in a method of giving an ink drop to a record medium and forming an image.

[Claim 13] An image formation method according to claim 12 which gives ink with an ink jet method.

[Claim 14] An image formation method according to claim 13 which is the method with which an ink jet method makes heat energy act on ink, and forms an ink drop.

[Claim 15] Dispersion liquid for record-medium formation characterized by including an organic acid which has hydrated alumina, a binder, an inorganic acid, and a carboxyl group.

[Claim 16] Dispersion liquid according to claim 15 whose primary dissociation exponent electric dissociation exponent of said inorganic acid (I) is three or less.

[Claim 17] Dispersion liquid according to claim 16 as which said inorganic acid is chosen from a hydrochloric acid, a nitric acid, and phosphoric acid.

[Claim 18] Dispersion liquid according to claim 15 which have the primary dissociation exponent electric dissociation exponent of said organic acid (O) in the range of 1-5.

[Claim 19] Dispersion liquid according to claim 18 as which said organic acid is chosen from formic acid, an acetic acid, a chloroacetic acid, a lactic acid, a citric acid, oxalic acid, a maleic acid, and a malonic acid.

[Claim 20] Dispersion liquid according to claim 15 electric dissociation exponent (O) of said organic acid and electric dissociation exponent (I) of an inorganic acid have a relation of electric dissociation exponent(O)

>electric dissociation exponent (I).

[Claim 21] said inorganic acid -- 1g of hydrated alumina -- receiving -- 1micromol-1000micromol -- dispersion liquid according to claim 15 contained.

[Claim 22] said organic acid -- 1g of hydrated alumina -- receiving -- 1micromol-1000micromol -- dispersion liquid according to claim 15 contained.

[Claim 23] Dispersion liquid according to claim 15 in which said inorganic acid and organic acid are contained in 10:1-1:10 by mole ratio.

[Claim 24] Dispersion liquid according to claim 15 as which said hydrated alumina is expressed in the following formulas.

$\text{aluminum}_2\text{O}_3\text{-n (OH) } 2\text{nandmH}_2\text{O}$ (n expresses an integer of 0-3 among a formula, m expresses the number of 0-10, and n and m are not set to 0 at coincidence)

[Claim 25] Dispersion liquid according to claim 15 in which said hydrated alumina and binder are contained in 1:1-30:1 by weight ratio.

[Claim 26] A manufacture method of a record medium characterized by carrying out coating of the dispersion liquid according to claim 15 to 25 on a base material, and forming an ink absorbing layer.

[Claim 27] A manufacture method of a record medium according to claim 26 which has the amount of coating of dispersion liquid in the range of 0.5-60g/m² by solid content.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] About the record medium suitable for the record which used water color ink, its manufacture method, and the image formation method using this, the transparency, image concentration, and resolution of this invention of an ink absorbing layer are especially high, and it relates to the record medium excellent in ink absorptance or coat nature, its manufacture method, and the image formation method using this.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since multiple-color-izing is easy for an ink jet recording method in the high-speed low noise, it can set a record pattern as arbitration and has the feature that development and fixing are unnecessary, it has spread quickly for the use of information machines and equipment etc. as an output unit of various images in recent years. Furthermore, since the image formed by the multicolor ink jet method is equal, and it is cheaper than the conventional method when there is few creation number of copies even if it compares with the print by process printing by the platemaking method, or the color photography method, it is being widely applied also to the full color image recording field.

[0003] Although amelioration of a recording device and the record method has been performed with improvement in recording characteristics, such as improvement in the speed of record, highly-minute-izing, and full-color-izing, an advanced property has come to be required also from a record medium.

[0004] The proposal of various record media is made from the former to this demand. For example, the ink jet record form which prepared the coating layer of ink absorptivity in the support surface is indicated by the Provisional-Publication-No. No. 5830 [55 to] official report. Moreover, the example in which the example which used amorphous silica for the Provisional-Publication-No. No. 51583 [55 to] official report as a pigment in an enveloping layer prepared the coating layer of a water soluble polymer on the base material at the Provisional-Publication-No. No. 146786 [55 to] official report is indicated.

[0005] Moreover, the record medium which has the coating layer which contains in U.S. Pat. No. 4879166, No. 5104730 and this publication-number No. 276670 [two to] official report, this No. 37576 [four to] official report, and this No. 32037 [five to] official report the hydrated alumina which has boehmite structure is proposed.

[0006] Recently, in order to reduce the granular feeling in the highlights section of an image and to obtain the image more near a film photo, the image formation method by the multiplex record which used together the light ink which thinned the concentration of the color in ink to about usual 1 / two to 1/4 is proposed. By such image formation method, in order to perform the multi-gradation expression from highlights to a shadow, the overprint in same color ink is performed. Therefore, the amount of ink grants per unit area increases compared with the former, and overflow of ink occurs in the conventional record medium. When the solvent component in ink furthermore increases, the rate of absorption of ink falls and bronze-ization of beading or the printing section occurs.

[0007] Condensation takes place between the dots which an ink dot moves to a longitudinal direction irregularly, consequently adjoin beading here when the following ink dot is adjoined and given to a previous ink dot before the ink dot given previously was fixed to the record medium, and the phenomenon which nonuniformity produces to image concentration is said.

[0008] Moreover, the rate of absorption of ink becomes slow, and bronze-ization means the phenomenon in which the printing section carries out coloration to a bronze color, when the color in ink condenses and remains in the surface.

[0009] Carrying out amalgam decomposition of the floc of hydrated alumina to a colloidal particle is indicated by adding the compound which has monocarboxylic acid or a sulfonic group in a publication-number No. 67985 [four to] official report, or a publication-number No. 333115 [eight to] official report. however, the compound which has this monocarboxylic acid or sulfonic group -- if independent, in order that sufficient amalgam decomposition may progress too much and the colloidal particle of hydrated alumina may make it detailed, when it is going to thicken an ink absorbing layer, a small particle condenses near the surface densely and the rate of absorption of ink falls to it.

[0010] Moreover, the record medium for ink jets which added various organic acids for blot prevention, discoloration prevention, etc. is indicated by the publication-number No. 286297 [six to] official report, this No. 316145 [six to] official report, this No. 108614 [eight to] official report, and this No. 295075 [eight to] official report. However, even if it adds an organic-acid independent, if the amount of ink grants increases like previous multiplex record, generating of beading or bronze cannot fully be suppressed.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in order to solve the above-mentioned trouble, and it offers the record medium which especially reduces an improvement of ink absorptivity, and beading and bronze-izing in multiplex record of ink, its manufacture method and the image formation method using this record medium, and the dispersion liquid suitable for manufacture of a record medium.

[0012]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose is attained by the following this inventions.

[0013] That is, this invention is a record medium characterized by said ink absorbing layer containing an inorganic acid and an organic acid which has a carboxyl group in a record medium which prepared an ink absorbing layer containing hydrated alumina and a binder on a base material.

[0014] Moreover, this invention is the image formation method characterized by using a record medium of the above-mentioned publication as a record medium in a method of giving an ink drop to a record medium and forming an image.

[0015] Furthermore, this invention is dispersion liquid for record-medium formation characterized by including an organic acid which has hydrated alumina, a binder, an inorganic acid, and a carboxyl group, and is the manufacture method of a record medium characterized by carrying out coating of these dispersion liquid on a base material, and forming an ink absorbing layer.

[0016]

[Embodiment of the Invention] this invention persons found out obtaining a good result to the above-mentioned technical technical problem by making the ink absorbing layer containing hydrated alumina and a binder contain an inorganic acid and one or more sorts of organic acids which have a carboxyl group, respectively, as a result of repeating examination wholeheartedly.

[0017] The following reasons can be considered although it is not clear why beading and bronze-ization can be suppressed by using together an inorganic acid and the organic acid which has a carboxyl group.

[0018] The balance of an organic acid shifts to the left and controls dissociation of ion as by using together an inorganic acid and the organic acid which has a carboxyl group in the dispersion liquid of hydrated alumina shows below.

[0019]

[External Character 1]



[0020] According to an operation of an inorganic acid, the organic acid which separated in dispersion liquid interacts with the colloid-ized hydrated alumina, and forms uniform and weak floc (flocks). Therefore, also when coating of these dispersion liquid is thickly carried out on a base material, a small particle does not condense densely near the surface, but comparatively big pore becomes is easy to be formed at the surface section of a coating layer. For this reason, the rate of absorption of ink becomes quick, condensation of an ink dot cannot take place easily in the case of the multiplex record in ink, and it is thought that beading and bronze-ization can be prevented.

[0021] In order to be fully able to carry out amalgam decomposition of the hydrated alumina and to control dissociation of a carboxyl group as an inorganic acid used by this invention, the underwater primary dissociation exponent electric dissociation exponent of three or less thing is desirable. Also in it, when a hydrochloric acid (electric dissociation exponent=-7), a nitric acid (electric dissociation exponent=-1.4), and phosphoric acid (electric dissociation exponent=2.1) are especially used, since an ink absorbing layer becomes transparence, it is

desirable.

[0022] On the other hand, since its capacity to insolubilize a color molecule is too high as indicated by the publication-number No. 108614 [eight to] official report, and inorganic sulfonic acids, such as a sulfuric acid and a sulfuric-acid amide, are in the orientation which condensation of a color tends to take place on the ink absorbing layer surface, and bronze-ization of the printing section generates, they are not desirable.

[0023] As an organic acid which is used by this invention and which has a carboxyl group, the underwater primary dissociation exponent electric dissociation exponent of or more 1 five or less thing is desirable. Since dissociation of a carboxyl group is large, as for formation of flocks, less than one is not enough as electric dissociation exponent. Liquid thickening will be caused by the interaction with hydrated alumina if electric dissociation exponent exceeds 5. Also in it, formic acid (electric dissociation exponent=3.8), an acetic acid (electric dissociation exponent=4.8), a chloroacetic acid (electric dissociation exponent=2.9), a lactic acid (electric dissociation exponent=3.9), a citric acid (electric dissociation exponent=3.1), oxalic acid (electric dissociation exponent=1.3), a maleic acid (electric dissociation exponent=1.9), and a malonic acid (electric dissociation exponent=2.9) are especially desirable.

[0024] It is desirable to choose so that the organic acid electric dissociation exponent (electric dissociation exponent (O)) which has electric dissociation exponent (electric dissociation exponent (I)) and the carboxyl group of the inorganic acid to be used may fill the relation of electric dissociation exponent(I) <electric dissociation exponent (O) with this invention. When it is electric dissociation exponent(I) >=electric dissociation exponent (O), dissociation of an organic acid tends to take place, formation of the flocks of hydrated alumina is not enough and beading and bronze-ization become easy to take place.

[0025] Under 1000micromol of the addition of an inorganic acid is desirable more than 1micromol to 1g of hydrated alumina of solid content. Amalgam decomposition with hydrated alumina sufficient by under 1micromo is not performed for this addition, but distribution of the hydrated alumina in dispersion liquid tends to sediment rather than is enough. Since pH of coating liquid has the too low addition above 1000micromol, it is easy to generate the tint change after printing.

[0026] Under 1000micromol of the addition of an organic acid is desirable more than 1micromol to 1g of hydrated alumina of solid content. Under 1micromo of formation of flocks is not enough as this addition, and beading and bronze-ization tend to take place. If an addition exceeds 1000micromol, since hydrated alumina will condense too much conversely in dispersion liquid, it is easy to thicken dispersion liquid and coating becomes difficult.

[0027] The concomitant use rate of an inorganic acid and an organic acid is a mole ratio, and its inorganic-acid:organic acid is [the range of 10:1-1:10] desirable. this rate -- 10:1 -- exceeding (an inorganic acid increasing) -- the flocculation of hydrated alumina is not enough and beading and bronze-ization become easy to take place. Less than (an organic acid increases) in 1:10, beading and bronze-ization become easy for this rate to take place similarly. As the reason, since there are few amounts of an inorganic acid, dissociation of a carboxyl group is large and is considered because formation of the flocks of hydrated alumina is not enough.

[0028] The hydrated alumina preferably used by this invention is expressed by the following general formula also including what is called an aluminum hydroxide.

[0029] $\text{aluminum}_2\text{O}_3\text{-n (OH) } 2\text{n-mH}_2\text{O}$ (as for n, 0-10, and this better ** express the integer of 0-3 among a formula, m expresses the number of 0-5, and n and m are not set to 0 at coincidence.)

[0030] Among a formula, since mH_2O is what expresses the aqueous phase which does not participate in formation of a crystal lattice, and which can be ****ed in many cases, m can take the value which is not an integer. Moreover, calcining of this kind of hydrated alumina can give m to the value of 0.

[0031] In the record medium of this invention, water soluble polymer material is desirable as a binder used combining the above-mentioned hydrated alumina. For example, polyvinyl alcohol or its cation denaturation object, an anion denaturation object, A silanol denaturation object, starch, or its denaturation object (oxidation starch, etherification starch), Gelatin or its denaturation object, casein or its denaturation object, a carboxymethyl cellulose, Cellulosics, such as gum arabic, hydroxyethyl cellulose, and hydroxypropyl methylcellulose, Conjugated diene system copolymer latexes, such as an SBR latex, an NBR latex, and a methyl methacrylate butadiene copolymer, Vinyl system copolymer latexes, such as a functional-group denaturation polymer latex and an ethylene-vinyl acetate copolymer, a polyvinyl pyrrolidone, a maleic anhydride or its copolymer, an acrylic ester copolymer, etc. are desirable. these binders are independent -- or two or more sorts can be mixed and it can use.

[0032] the mixing ratio of hydrated alumina and a binder -- a weight ratio -- it is -- desirable -- 1:1-30:1 -- it can be more preferably chosen as arbitration in 5:1-20:1. When there are few amounts of a binder than the above-mentioned range, the mechanical strength of an ink absorbing layer is insufficient, and it is easy to

generate a crack and powder omission, and when there are more amounts of a binder than the above-mentioned range, since pore volume decreases, ink absorptivity tends to fall.

[0033] In case dispersion liquid are created, in addition to hydrated alumina and a binder, a curing agent, a dispersant, a thickener, a deck-watertight-luminaire-ized agent, a release agent, a foaming agent, a penetrating agent, a coloring color, a fluorescent brightener, an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, antiseptics, an antibacterial, etc. can be added if needed.

[0034] as a curing agent -- aquosity poly isocyanate compound; KEMITAITO DZ-22E, such as MITEC SW200 (a trade name, Mitsubishi Chemical make), and PZ-33 (any -- a trade name --) Aquosity aziridine compounds, such as the Nippon Shokubai Kagaku Kogyo make; Sumi Reds resin 613 special, 8% -- AC, EU, SUMIMARU M-50W, M-40W, M-30W, and MC-1 (any -- a trade name --) water-soluble melamine resin [, such as the Sumitomo Chemical make,]; -- Cymel 60 and 80 (a trade name --) Water-soluble urea-resins, such as the Mitsui Cyanamid make, Sumi Reds 614 special, and 633 (all are a trade name and the Sumitomo Chemical make); aquosity oxazoline compound [, such as oxazoline system reactivity polymer K-1020E (a trade name Nippon Shokubai Kagaku Kogyo make),]; etc. is mentioned.

[0035] The water resisting property of the ink absorbing layer obtained can be raised by using the above-mentioned curing agent together in the dispersion liquid containing hydrated alumina and the above-mentioned binder.

[0036] About 5 - 40% of the weight of the solid content of a binder of the amount of the curing agent used is desirable. As the whole dispersion liquid, curing agents are considered to be some binders.

[0037] As a deck-watertight-luminaire-ized agent, it can be chosen as arbitration from well-known materials, such as halogenation quarternary ammonium salt and quarternary-ammonium-salt polymer.

[0038] An ink absorbing layer is formed by the method of using coating equipment, and applying and drying the dispersion liquid containing hydrated alumina, a binder, etc. on a base material. As the coating method, a blade coat method, an air knife method, a roll coat method, a brush coat method, a gravure coat method, a kiss coat method, an extrusion method, a slide hopper (slide beat) method, a curtain coat method, a spray method, etc. can be used, for example.

[0039] The amount of coating of the dispersion liquid for ink absorbing layer formation is solid content conversion, and can acquire 0.5 - 60 g/m², as good ink [as being the range of 5 - 45 g/m² more preferably, and being this range] absorptivity, and image definition preferably. When the amount of coating is expressed by the thickness of the ink absorbing layer formed, 15 micrometers or more are 20 micrometers or more preferably.

[0040] Sheet-like ***** foil like papers, such as paper which performed moderate sizing as a base material, non-size paper, and resin coat paper, and a thermoplastic film can be used, and it is not limited especially. In the case of a thermoplastic film, the sheet by restoration or detailed foaming of bright films and hydrated alumina, such as polyester, polystyrene, a polyvinyl chloride, polymethylmethacrylate, cellulose acetate, polyethylene, and a polycarbonate, a titanium white, etc. which opacified can be used.

[0041] In order to make good the adhesive property of the above-mentioned base material and an ink absorbing layer, surface treatment, such as corona treatment, may be performed or an easy-bonding layer may be prepared as an under-coating layer. In order to prevent curl furthermore, curl prevention layers, such as a resin layer and a pigment layer, can also be prepared in the rear face or the predetermined part of a base material.

[0042] The ink used for the image formation method of this invention mainly contains color material (a color or pigment), a water-soluble organic solvent, and water. As a color, the water soluble dye represented by direct dye, acid dye, basic dye, reactive dye, the food color, etc. is desirable, and if the image which fills the engine performance as which ink fixable, the coloring nature of an image, clear nature, lightfastness, stability, and others are required is given, either can be used.

[0043] Although water soluble dye is used dissolving into the solvent which generally consists of water or water, and a water-soluble organic solvent and the mixture of water and a water-soluble organic solvent is preferably used as these solvent components, as for the content of the water in ink, it is desirable to adjust preferably, 20 to 90% of the weight, so that it may become 60 - 90% of the weight of a range.

[0044] As a water-soluble organic solvent, for example Methyl alcohol, ethyl alcohol, N-propyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, Carbon numbers, such as sec-butyl alcohol, tert-butyl alcohol, and isobutyl alcohol, the alkyl alcohols; dimethylformamide of 1-4, Amides, such as dimethylacetamide; Ketones, such as an acetone and diacetone alcohol, or a ketone-alcohol; tetrahydrofuran, Ether, such as dioxane; Polyalkylene glycols; ethylene glycol, such as a polyethylene glycol and a polypropylene glycol, Propylene glycol, a butylene glycol, triethylene glycol, 1, 2, 6-hexane trio-RU, thiodiglycol, hexylene glycol, alkylene glycol; in which alkylene groups, such as a diethylene glycol, contain the carbon number of 2-6 pieces -- glycerol; -- ethylene glycol methyl ether -- low-

grade alkyl ether of polyhydric alcohol, such as diethylene-glycol mono-methyl ether, diethylene-glycol ethyl ether, triethylene glycol mono-methyl ether, and the triethylene glycol monoethyl ether; etc. — it is mentioned. [0045] Also in these water-soluble organic solvents, the low-grade alkyl ether of polyhydric alcohol, such as polyhydric alcohol, such as ethylene glycol and a diethylene glycol, the triethylene glycol monomethyl ether, and the triethylene glycol monoethyl ether, is desirable. Since the effect of polyhydric alcohol as a wetting agent for preventing the **** ball of the nozzle based on the water in ink evaporating and water soluble dye depositing is large, it divides and is desirable.

[0046] The solubilizing agent of a color can be added to ink. A solubilizing agent raises the solubility over the solvent of a color by leaps and bounds, as a typical solubilizing agent, it is nitrogen-containing heterocycle type ketones, and N-methyl-2-pyrrolidone, 1, and 3-dimethyl-2-imidazolidinone etc. is mentioned.

[0047] In order to improve the property of ink, a viscosity controlling agent, a surfactant, a surface tension regulator, pH regulator, a specific resistance regulator, a conservation stabilizer, etc. can be added further.

[0048] As a method of recording on a record medium by giving ink, the ink jet record method can apply to anything of the conventionally well-known ink jet recording method on which it is desirable and is made to record by breathing out the globule of ink from an orifice as such an ink jet record method using various drive principles. The ink jet method which carrier beam ink produces [method] a rapid volume change for an operation of heat energy by the method indicated by JP,54-59936,A, and makes ink breathe out from a nozzle according to the applied force by this change of state as that example of representation divides and is desirable in order to enable high-speed printing.

[0049]

[Example] Although an example is used for below and this invention is concretely explained to it, these examples are desirable examples of this invention, and this invention is not limited to these. In addition, there are weight criteria among a sentence with the section.

[0050] Aluminum DODEKISHIDO was manufactured by the method indicated by the example United States Patent specification No. 4,242,271 of manufacture of hydrated alumina. Next, by the method indicated by the United States Patent specification No. 4,202,870, above-mentioned aluminum DODEKISHIDO was hydrolyzed and the alumina slurry was manufactured. Water was added to this alumina slurry and hydrated alumina solid content was made into 7.9%. pH of this alumina slurry was 9.5.

[0051] 3.9% of nitric-acid solution was added to this slurry, pH was adjusted, and the colloidal sol was obtained. The hydrated alumina (A and B) which carries out spray drying of this colloidal sol at 75 degrees C, and is shown in a table 1 was obtained.

[0052] It asked for the BET specific surface area and pore volume of these hydrated alumina by the following methods.

[0053] After deaerating pore volume (PV) at 120 degrees C for 24 hours, it was measured using auto SOBU (a trade name, product made from can TAKUROKU) by the nitrogen adsorption desorption method.

[0054] It calculated and asked for the BET specific surface area (SA) using Brunauer's and others method.

[0055] These results are shown in the 1st table.

[0056]

[A table 1]

第 1 表

アルミナ水和物	SA (m ² /g)	PV (ml/g)
A	210.5	0.62
B	185.3	0.58

[0057] In the mixed solvent of example 1 ion exchange water / DMF (weight ratios 8/2), the formic acid 0.83 weight section and the nitric-acid 0.28 weight section were added, 100 weight sections addition of the above-mentioned hydrated alumina A was carried out further, and dispersion liquid were prepared. 1g of in this case, hydrated alumina -- receiving -- formic acid -- 180.3micromol and a nitric acid -- 44.4micromol -- it is equivalent to being contained.

[0058] These dispersion liquid were stirred with the rotational speed of 1000rpm for 2 hours using the disperser (trade name: a portable mixer A510, DS impeller wing use, product made from Satake Chemical industry).

[0059] Subsequently, the aqueous solution which dissolved polyvinyl alcohol (trade name: Gosenol GH-23 and the Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.) in ion exchange water so that it might become 10% by solid content concentration was prepared, it measured so that a solid content weight ratio (P/B) with hydrated

alumina A might become 10/1, and it added to the above-mentioned dispersion liquid.

[0060] Furthermore, as a curing agent, in addition to the above-mentioned dispersion liquid, water-soluble melamine resin (trade name: Sumi Reds resin 613 special and Sumitomo Chemical Co., Ltd.) was stirred with the rotational speed of 1000rpm for 2 hours so that the solid content weight ratio of polyvinyl alcohol/curing agent might become 10/2.5, and hydrated alumina/(polyvinyl alcohol + water solubility melamine resin) obtained 8/1 of mixed dispersion liquid by the weight ratio. The solid content concentration (hydrated alumina + polyvinyl alcohol + water solubility melamine resin) of these dispersion liquid was 18 % of the weight.

[0061] Having used white polyester film (trade name : 125 micrometers in MERINEKKUSU 339, the product made from ICI, thickness), and performing corona discharge treatment to this film as a base material, the kiss coat of the aforementioned mixed dispersion liquid was carried out at the coating speed for 10m/, it dried at 150 degrees C, the ink absorbing layer whose desiccation coating thickness is 45 micrometers was formed, and the record medium was obtained.

[0062] The physical properties and evaluation result of this record medium are shown in the 2nd table.

[0063] Paint film condition viewing of the evaluation and the measuring method 1 ink absorbing layer of many physical properties of an ink absorbing layer estimated. The smooth side was acquired and that from which defects, such as O, a crack, a crack, crawling, and a stripe, produced the good thing was made into **.

2) Using the glossiness glossmeter (trade name: gross checkered IG-320, Horiba, Ltd.), the seven non-printing sections were measured and these averages were calculated.

3) In printing property of 1mm, at intervals of the nozzle of 14 rates, it recorded on the ink jet printer which distributed the ink jet arm head (bubble jet type arm head) of the drop type on demand which has 128 nozzles to four colors of yellow, a Magenta, cyanogen, and black by having carried two sorts of following ink, and evaluated about the absorptivity of ink, image concentration, a blot, beading, and bronze.

[0064] ink 1 ink presentation - Color (Y, M, C, Bk) Five sections - Ethylene glycol Ten sections - Polyethylene glycol Ten sections - Water 75 section color Y:C. -- I. direct yellow 86 M:C.I. acid red 35 C:C .I. direct blue 199 Bk:C.I. hood black 2 [0065] Ink 2 ink presentation (the ink presentation of Y is the same as ink 1)

- Color (M, C, Bk) 1.7 sections - Ethylene glycol 10.35 sections - Polyethylene glycol 10.35 sections - Water It is the same as 77.6 section color ink 1. [0066] a) The printing section was ****(ed) for independent or the dryness of ink in the surface of the ink absorbing layer immediately after carrying out solid printing with multiple color, and the ink of ink absorptivity above-mentioned 4 color was investigated. The amount of ink which prints 360x360 dots per 1 square inch of ink of 40ng(s) to an ink absorbing layer is made into 100%.

[0067] About ink 1, that from which ink does not adhere to a finger that from which ink does not adhere to a finger that from which ink does not adhere to a finger at the 300% of the amounts of ink at O and the 200% of the amounts of ink at O and the 100% of the amounts of ink was made into **.

[0068] About ink 2, that from which ink does not adhere to a finger that from which ink does not adhere to a finger that from which ink does not adhere to a finger at the 350% of the amounts of ink at O and the 300% of the amounts of ink at O and the 250% of the amounts of ink was made into **.

[0069] b) The concentration of the image which carried out solid printing was measured using the Macbeth reflection density meter RD 1255 in the Magenta ink of image concentration ink 1 and 2. Since the image concentration of the inside of 4 colors and a Magenta was the lowest also in which example, it considered as the candidate for evaluation in each. In addition, about ink 2, it is the value of the 300% of the amounts of ink.

[0070] c) Viewing observed and estimated beading a blot, the ink absorbing layer surface, and inside the ink absorbing layer surface after carrying out solid printing of the ink of four colors of a blot and beading ink 1 and 2 with monochrome or multiple color. The amount of ink in monochrome printing was made into 100%, and that in which a blot and beading have not generated that in which a blot and beading have not generated what a blot and beading have not generated at the 300% of the amounts of ink at O and the 200% of the amounts of ink at O and the 100% of the amounts of ink was made into **.

[0071] d) It judged by whether the cyanogen color is condensing on the ink absorbing layer surface after carrying out solid printing of the bronze cyanogen ink in one color.

[0072] About ink 1, what is not condensing what is not condensing what is not being condensed at the 300% of the amounts of ink at O and the 200% of the amounts of ink at O and the 100% of the amounts of ink was made into **.

[0073] About ink 2, what is not condensing what is not condensing what is not being condensed at the 350% of the amounts of ink at O and the 300% of the amounts of ink at O and the 250% of the amounts of ink was made into **.

[0074] It evaluated by preparing a record medium like an example 1 except having changed into the conditions

shown in examples 2-22 and the example 1 of reference, the 2 2nd table and, and the 3rd table. The result is shown in the 2nd table and the 3rd table.

[0075]

[A table 2]

第2表 実施例1～14及び参考例1、2の評価結果

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
アルミナ水和物	A	A	A	A	A	A	B	B	A	B	A	B	B	A
有機酸	蟻酸	蟻酸	蟻酸	蟻酸	蟻酸	蟻酸	蟻酸	蟻酸	蟻酸	蟻酸	酢酸	酢酸	乳酸	乳酸
添加量 (μモル)	180.3	1.5	985.0	91.5	12.1	423.8	263.0	110.3	120.5	143.1	125.5	191.1	271.1	253.3
無機酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	塩酸	磷酸	硝酸	塩酸	硝酸	塩酸
添加量 (μモル)	44.4	14.8	93.7	967.0	1.2	121.5	71.5	325.2	53.2	131.6	61.8	49.9	85.5	74.7
受容層塗膜	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
光沢	58.3	55.4	57.5	56.1	55.3	57.2	55.5	56.2	57.3	55.2	56.4	57.5	56.4	55.6
インク1														
インク吸収性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
画像濃度	2.23	2.10	2.18	2.12	2.15	2.21	2.21	2.15	2.18	2.14	2.19	2.13	2.16	2.12
滲み	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
ビーディング	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
ブロンズ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
インク2														
インク吸収性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
画像濃度	2.09	2.00	2.07	2.02	2.04	2.08	2.09	2.05	2.06	2.03	2.08	2.03	2.05	2.02
滲み	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
ビーディング	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
ブロンズ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0076]

[A table 3]

第3表 実施例15～22及び参考例1、2の評価結果

実施例	15	16	17	18	19	20	21	22	参考例1	参考例2
アルミナ水和物	A	B	B	A	A	B	B	B	A	A
有機酸	クエン酸	クエン酸	シュウ酸	シュウ酸	マレイン酸	マレイン酸	マロン酸	マロン酸	蟻酸	—
添加量 (μモル)	200.0	101.9	56.5	83.2	43.8	58.1	29.8	16.2	375.0	—
無機酸	硝酸	塩酸	硝酸	塩酸	硝酸	塩酸	硝酸	塩酸	—	硝酸
添加量 (μモル)	50.0	89.0	321.0	283.4	71.6	95.2	131.5	231.4	—	85.4
受容層塗膜	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
光沢	57.1	56.8	58.2	57.6	55.8	55.5	55.3	54.9	49.8	50.7
インク1										
インク吸収性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
画像濃度	2.11	2.10	2.21	2.19	2.15	2.10	2.09	2.08	1.87	1.84
滲み	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
ビーディング	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
ブロンズ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
インク2										
インク吸収性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
画像濃度	2.01	2.00	2.09	2.08	2.05	2.01	1.99	1.98	1.79	1.76
滲み	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
ビーディング	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△
ブロンズ	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△

[0077]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, image concentration is high, a blot is suppressed and, moreover, the improvement of ink absorptivity, and generating of beading and the reduction of bronze-izing in multiplex record of ink are enabled.

[Translation done.]



INVESTOR IN PEOPLE

PN - JP10217603 A 19980818
 PD - 1998-08-18
 PR - JP19970027733 19970212
 OPD - 1997-02-12
 TI - RECORDING MEDIUM, ITS MANUFACTURE, IMAGE FORMING
 METHOD USING THIS, AND DISPERSION LIQUID
 IN - SANTO TAKESHI; KONDO YUJI; SUGATA HIROYUKI; TOMIOKA
 HIROSHI
 PA - CANON KK
 ICO - L41M5/00J2 ; L41M5/00J3
 IC - B41M5/00 ; B32B27/00 ; D21H19/36

© WPI / DERWENT

TI - Recording medium - has ink accepting layer containing alumina hydrate, binder, inorganic acid and organic acid having carboxyl group

PR - JP19970027733 19970212

PN - JP10217603 A 19980818 DW199843 B41M5/00 009pp

PA - (CANO) CANON KK

IC - B32B27/00 ; B41M5/00 ; D21H19/36

AB - J10217603 A recording medium is formed by providing an ink accepting layer contg. an alumina hydrate and a binder on a base material. The ink accepting layer contains an inorganic acid, and an organic acid having a carboxyl gp.

- Also claimed are: (1) image formation by forming an image by providing ink droplets to the recording medium, and using the recording medium; (2) a dispersion containing the alumina hydrate, the binder, the inorganic acid, and the organic acid having the carboxyl gp.; and (3) the recording medium produced by applying the dispersion on the base material to form the ink accepting layer.
- USE - The recording medium is suitable for recording, using water-based ink.
- ADVANTAGE - The recording medium has high image density, depressed bleeding, improved ink absorption by multiple recording, and reduced ink dot coagulation between adjoining ink dots, and reduced bronze colouration on the printed portion.
- (Dwg.0/0)

OPD - 1997-02-12

AN - 1998-500563 [43]



INVESTOR IN PEOPLE

- PN - JP10217603 A 19980818
- PD - 1998-08-18
- AP - JP19970027733 19970212
- IN - TOMIOKA HIROSHI, SANTO TAKESHI, KONDO YUJI, SUGATA HIROYUKI
- PA - CANON INC
- TI - RECORDING MEDIUM, ITS MANUFACTURE, IMAGE FORMING METHOD USING THIS, AND DISPERSION LIQUID
- AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To improve an ink absorption in a multiple recording of ink, and reduce beading and bronzing by a method wherein an ink receptor layer contains an inorganic acid and an organic acid having a carboxyl group.
- SOLUTION: An ink receptor layer containing an alumina hydrate and a binder, is made to contain one kind or more of inorganic acids and organic acids having a carboxyl group respectively. The organic acid which is liberated in a dispersion liquid acts each other with a colloidal alumina hydrate by the action of the inorganic acid, and forms a uniform weak aggregate. For this reason, even when this dispersion liquid is thickly applied on a base member, in the vicinity of the surface, small particle diameters do not densely aggregate, and comparatively large pores become easy to form on the surface of the coated layer. For this reason, the absorption speed of an ink becomes high, and even at the time of a multiple recording with ink, the aggregation of ink dots is hard to generate, and beading and bronzing are prevented from generating.
- I - B41M5/00 ; B32B27/00 ; D21H19/36

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-217603

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月18日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号

B 4 1 M 5/00

B 3 2 B 27/00

D 2 1 H 19/36

F I

B 4 1 M 5/00

B 3 2 B 27/00

D 2 1 H 1/22

B

A

F

Z

審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-27733

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月12日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 富岡 洋

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ

ン株式会社内

(72) 発明者 三東 剛

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ

ン株式会社内

(72) 発明者 近藤 祐司

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ

ン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 丸島 徹一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 記録媒体、その製造方法、これを用いた画像形成方法及び分散液

(57) 【要約】

【課題】 インクの多重記録におけるインク吸収性の改善、ビーディングの発生やブロンズ化を低減する記録媒体を提供する。

【解決手段】 アルミナ水和物とバインダーを含むインク受容層を基材上に設けた記録媒体において、前記インク受容層が無機酸とカルボキシル基を有する有機酸を含むことを特徴とする記録媒体である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミナ水和物とバインダーを含むインク受容層を基材上に設けた記録媒体において、前記インク受容層が無機酸とカルボキシル基を有する有機酸を含むことを特徴とする記録媒体。

【請求項2】 前記無機酸の一次解離指数 $pK_a(I)$ が3以下である請求項1に記載の記録媒体。

【請求項3】 前記無機酸が塩酸、硝酸及び磷酸から選択される請求項2に記載の記録媒体。

【請求項4】 前記有機酸の一次解離指数 $pK_a(O)$ が1～5の範囲にある請求項1に記載の記録媒体。

【請求項5】 前記有機酸が蟻酸、酢酸、クロロ酢酸、乳酸、クエン酸、シュウ酸、マレイン酸及びマロン酸から選択される請求項4に記載の記録媒体。

【請求項6】 前記有機酸の $pK_a(O)$ と無機酸の $pK_a(I)$ が、 $pK_a(O) > pK_a(I)$ の関係にある請求項1に記載の記録媒体。

【請求項7】 前記無機酸がアルミナ水和物1gに対して $1\mu\text{mol} \sim 1000\mu\text{mol}$ 含まれる請求項1に記載の記録媒体。

【請求項8】 前記有機酸がアルミナ水和物1gに対して $1\mu\text{mol} \sim 1000\mu\text{mol}$ 含まれる請求項1に記載の記録媒体。

【請求項9】 前記無機酸と有機酸がモル比で10:1～1:10の範囲で含まれる請求項1に記載の記録媒体。

【請求項10】 前記アルミナ水和物が以下の式で表される請求項1に記載の記録媒体。



（式中、 n は0～3の整数、 m は0～10の数を表し、 n と m は同時に0にはならない）

【請求項11】 前記アルミナ水和物とバインダーが、重量比で1:1～30:1の範囲で含まれる請求項1に記載の記録媒体。

【請求項12】 インク滴を記録媒体に付与して画像を形成する方法において、記録媒体として、請求項1乃至11のいずれかに記載の記録媒体を使用することを特徴とする画像形成方法。

【請求項13】 インクジェット方式によりインクを付与する請求項12に記載の画像形成方法。

【請求項14】 インクジェット方式が、インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を形成する方式である請求項13に記載の画像形成方法。

【請求項15】 アルミナ水和物、バインダー、無機酸及びカルボキシル基を有する有機酸を含むことを特徴とする記録媒体形成用分散液。

【請求項16】 前記無機酸の一次解離指数 $pK_a(I)$ が3以下である請求項15に記載の分散液。

【請求項17】 前記無機酸が塩酸、硝酸及び磷酸から選択される請求項16に記載の分散液。

【請求項18】 前記有機酸の一次解離指数 $pK_a(O)$ が1～5の範囲にある請求項15記載の分散液。

【請求項19】 前記有機酸が蟻酸、酢酸、クロロ酢酸、乳酸、クエン酸、シュウ酸、マレイン酸及びマロン酸から選択される請求項18記載の分散液。

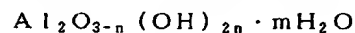
【請求項20】 前記有機酸の $pK_a(O)$ と無機酸の $pK_a(I)$ が、 $pK_a(O) > pK_a(I)$ の関係にある請求項15記載の分散液。

【請求項21】 前記無機酸がアルミナ水和物1gに対して $1\mu\text{mol} \sim 1000\mu\text{mol}$ 含まれる請求項15に記載の分散液。

【請求項22】 前記有機酸がアルミナ水和物1gに対して $1\mu\text{mol} \sim 1000\mu\text{mol}$ 含まれる請求項15に記載の分散液。

【請求項23】 前記無機酸と有機酸がモル比で10:1～1:10の範囲で含まれる請求項15に記載の分散液。

【請求項24】 前記アルミナ水和物が以下の式で表される請求項15に記載の分散液。



（式中、 n は0～3の整数、 m は0～10の数を表し、 n と m は同時に0にはならない）

【請求項25】 前記アルミナ水和物とバインダーが、重量比で1:1～30:1の範囲で含まれる請求項15に記載の分散液。

【請求項26】 請求項15乃至25のいずれかに記載の分散液を基材上に塗工してインク受容層を形成することを特徴とする記録媒体の製造方法。

【請求項27】 分散液の塗工量が、固形分で0.5～60g/m²の範囲にある請求項26に記載の記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性インクを用いた記録に適する記録媒体、その製造方法及びこれを用いた画像形成方法に関し、とりわけインク受容層の透明性、画像濃度及び解像度が高く、インク吸収能力や皮膜性に優れた記録媒体、その製造方法及びこれを用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、高速低騒音で多色化が容易であり、記録パターンを任意に設定でき、現像・定着が不要であるという特徴を有するため、近年、各種画像の出力装置として情報機器等の用途で急速に普及している。更に多色インクジェット方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印画と比較しても遜色なく、作成部数が少ない場合には、従来の方式よりも安価であることから、フルカラー画像記録分野にも広く応用されつつある。

【0003】記録の高速化、高精細化、フルカラー化な

どの記録特性の向上に伴って、記録装置、記録方法の改良が行われてきたが、記録媒体に対しても高度な特性が要求されるようになってきた。

【0004】かかる要求に対して、従来から種々の記録媒体の提案がなされている。たとえば、特開昭55-5830号公報には、支持体表面にインク吸収性の塗工層を設けたインクジェット記録用紙が開示されている。また特開昭55-51583号公報には、被覆層中の顔料として非晶質シリカを用いた例が、特開昭55-146786号公報には、支持体上に水溶性高分子の塗工層を設けた例が開示されている。

【0005】又、米国特許明細書第4879166号、同5104730号、特開平2-276670号公報、同4-37576号公報、同5-32037号公報には、ペーマイト構造を有するアルミナ水和物を含む塗工層を有する記録媒体が提案されている。

【0006】最近では、画像のハイライト部での粒状感を低減し、より銀塩写真に近い画像を得るために、インク中の染料の濃度を通常の1/2~1/4程度にうすめた淡インクを併用した多重記録による画像形成方法が提案されている。このような画像形成方法では、ハイライトからシャドウまでの多階調表現を行うために、同色インクによる重ね打ちを行っている。そのため、単位面積あたりのインク付与量が従来に比べて多くなり、従来の記録媒体ではインクのあふれが発生する。さらにインク中の溶剤成分が増えることによって、インクの吸収速度が低下し、ビーディングや印字部のブロンズ化が発生する。

【0007】ここでいうビーディングとは、先に付与されたインクドットが記録媒体に定着する前に次のインクドットが先のインクドットに隣接して付与されたときに、インクドットが横方向に不規則に移動し、その結果、隣接するドットとの間で凝集が起これ、画像濃度にムラが生じる現象をいう。

【0008】またブロンズ化とは、インクの吸収速度が遅くなり、表面にインク中の染料が凝集して残ることにより印字部がブロンズ色に呈色する現象をいう。

【0009】特開平4-67985号公報や特開平8-333115号公報には、モノカルボン酸もしくはスルホン酸基を有する化合物を添加することにより、アルミナ水和物の凝集体をコロイド粒子に解膠することが記載されている。しかしかかるモノカルボン酸もしくはスルホン酸基を有する化合物単独では十分な解膠が進みすぎ、アルミナ水和物のコロイド粒子が微細化してしまうために、インク受容層を厚くしようとしたとき、表面付近に小さな粒子が密に凝集してインクの吸収速度が低下する。

【0010】また特開平6-286297号公報、同6-316145号公報、同8-108614号公報、同8-295075号公報には、しみ防止や変色防止等の

ために種々の有機酸を添加したインクジェット用記録媒体が開示されている。しかし有機酸単独を添加しても、先の多重記録のようにインク付与量が多くなると、ビーディングやブロンズの発生を十分には抑えることができない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決する目的でなされたものであり、とりわけインクの多重記録におけるインク吸収性の改善、ビーディングやブロンズ化を低減する記録媒体、その製造方法及びかかる記録媒体を用いた画像形成方法、記録媒体の製造に適した分散液を提供するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、以下の本発明によって達成される。

【0013】即ち本発明は、アルミナ水和物とバインダーを含むインク受容層を基材上に設けた記録媒体において、前記インク受容層が無機酸とカルボキシル基を有する有機酸を含むことを特徴とする記録媒体である。

【0014】又本発明は、インク滴を記録媒体に付与して画像を形成する方法において、記録媒体として、上記記載の記録媒体を使用することを特徴とする画像形成方法である。

【0015】更に本発明は、アルミナ水和物、バインダー、無機酸及びカルボキシル基を有する有機酸を含むことを特徴とする記録媒体形成用分散液であり、かかる分散液を基材上に塗工してインク受容層を形成することを特徴とする記録媒体の製造方法である。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、アルミナ水和物とバインダーを含むインク受容層に無機酸とカルボキシル基を有する有機酸をそれぞれ1種以上含有させることで上記技術課題に対して良好な結果を得ることを見出した。

【0017】無機酸とカルボキシル基を有する有機酸を併用することで、何故ビーディングやブロンズ化を抑えることができるのかは明らかではないが、以下の理由が考えられる。

【0018】アルミナ水和物の分散液中に無機酸とカルボキシル基を有する有機酸を併用することによって、下記に示すとおり、有機酸の平衡が左に移行してイオンの解離を抑制する。

【0019】

【外1】



【0020】分散液中に遊離した有機酸は、無機酸の作用によって、コロイド化したアルミナ水和物と相互作用し、均一で弱い凝集体（フロック）を形成する。そのためにこの分散液を基材上に厚く塗工したときにも表面付近に小さな粒子が密には凝集せず、塗工層の表面部に比

較的大きな細孔が形成されやすくなる。このためインクの吸収速度が速くなり、インクによる多重記録の際にもインクドットの凝集が起りにくく、ビーディングやブロンズ化を防ぐことができるものと考えられる。

【0021】本発明で用いられる無機酸としては、アルミナ水和物を十分に解膠することができ、カルボキシル基の解離を抑制するために、水中での一次解離指数 pK_a が3以下のものが好ましい。そのなかでも、とりわけ塩酸($pK_a=-7$)、硝酸($pK_a=-1.4$)、磷酸($pK_a=2.1$)を用いると、インク受容層が透明になるために好ましい。

【0022】これに対して、硫酸や硫酸アミドなどの無機スルホン酸は、特開平8-108614号公報に記載されているように、染料分子を不溶化する能力が高すぎるため、インク受容層表面で染料の凝集が起りやすく、印字部のブロンズ化が発生する傾向にあるので好ましくない。

【0023】本発明で用いられる、カルボキシル基を有する有機酸としては、水中の一次解離指数 pK_a が1以上5以下のものが好ましい。 pK_a が1未満では、カルボキシル基の解離が大きいため、フロックの形成が十分ではない。 pK_a が5を越えると、アルミナ水和物との相互作用により液増粘が引き起こされる。そのなかでも、とりわけ蟻酸($pK_a=3.8$)、酢酸($pK_a=4.8$)、クロロ酢酸($pK_a=2.9$)、乳酸($pK_a=3.9$)、クエン酸($pK_a=3.1$)、シュウ酸($pK_a=1.3$)、マレイン酸($pK_a=1.9$)、マロン酸($pK_a=2.9$)が好ましい。

【0024】本発明では、使用する無機酸の pK_a ($pK_a(I)$)とカルボキシル基を有する有機酸 pK_a ($pK_a(O)$)が、 $pK_a(I) < pK_a(O)$ の関係を満たすように選択することが好ましい。もし $pK_a(I) \geq pK_a(O)$ である場合、有機酸の解離が起りやすく、アルミナ水和物のフロックの形成が十分ではなく、ビーディングやブロンズ化が起りやすくなる。

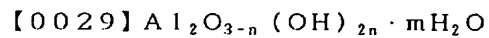
【0025】無機酸の添加量は、固形分のアルミナ水和物1gに対して、 $1\mu\text{mol}$ 以上 $1000\mu\text{mol}$ 未満が好ましい。この添加量が $1\mu\text{mol}$ 未満では、アルミナ水和物の十分な解膠が行われず、分散液中におけるアルミナ水和物の分散が十分ではなく、沈降しやすい。添加量が $1000\mu\text{mol}$ 以上では、塗工液のpHが低すぎるため印字後の色味変化が発生しやすい。

【0026】有機酸の添加量は、固形分のアルミナ水和物1gに対して、 $1\mu\text{mol}$ 以上 $1000\mu\text{mol}$ 未満が好ましい。この添加量が $1\mu\text{mol}$ 未満では、フロックの形成が十分ではなく、ビーディングやブロンズ化が起りやすい。添加量が $1000\mu\text{mol}$ を越えると、分散液中においてアルミナ水和物が逆に凝集しすぎるため、分散液が増粘しやすく、塗工が困難になる。

【0027】無機酸と有機酸の併用割合は、モル比で、

無機酸：有機酸が10：1～1：10の範囲が好ましい。この割合が10：1を越える(無機酸が多くなる)と、アルミナ水和物のフロック形成が十分ではなく、ビーディングやブロンズ化が起りやすくなる。この割合が1：10未満(有機酸が多くなる)では、同様にビーディングやブロンズ化が起りやすくなる。その理由としては、無機酸の量が少ないためにカルボキシル基の解離が大きく、アルミナ水和物のフロックの形成が十分でないためと考えられる。

【0028】本発明で好ましく使用されるアルミナ水和物は、水酸化アルミニウムと称されるものも含み、下記的一般式により表される。



(式中、 n は0～3の整数、 m は0～10、このましくは0～5の数を表し、 n と m は同時に0にはならない。)

【0030】式中、 $m\text{H}_2\text{O}$ は多くの場合、結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相を表すものであるため、 m は整数でない値をとることができる。またこの種のアルミナ水和物をか焼すると m は0の値に達することができる。

【0031】本発明の記録媒体において、上記アルミナ水和物と組み合わせて使用するバインダーとしては、水溶性高分子物質が好ましい。例えば、ポリビニルアルコールあるいはそのカチオン変性体、アニオン変性体、シラノール変性体、でんぷんあるいはその変性体(酸化でんぷん、エーテル化でんぷん)、ゼラチンあるいはその変性体、カゼインあるいはその変性体、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等のセルロース誘導体、SBRラテックス、NBRラテックス、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテックス、官能基変性重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体などのビニル系共重合体ラテックス、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸又はその共重合体、アクリル酸エステル共重合体等が好ましい。これらのバインダーは単独あるいは複数種混合して用いることができる。

【0032】アルミナ水和物とバインダーとの混合比は、重量比で、好ましくは1：1～30：1、より好ましくは5：1～20：1の範囲で任意に選択できる。バインダーの量が上記範囲より少ない場合、インク受容層の機械的強度が不足してひび割れや粉落ちが発生しやすく、バインダーの量が上記範囲より多い場合、細孔容積が少なくなるためインク吸収性が低下しやすい。

【0033】分散液を作成する際、アルミナ水和物とバインダーに加え、必要に応じて硬化剤、分散剤、増粘剤、耐水化剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防ばい剤等を添加することができる。

【0034】硬化剤としては、マイテックSW200（商品名、三菱化学製）などの水性ポリイソシアネート化合物；ケミタイトDZ-22E、PZ-33（いずれも商品名、日本触媒化学工業製）などの水性アジリジン化合物；スミレツレジン613スペシャル、8%A C、E U、スミマルM-50W、M-40W、M-30W、MC-1（いずれも商品名、住友化学工業製）などの水溶性メラミン樹脂；サイメル60、80（商品名、三井サイアナミド製）、スミレツ614スペシャル、633（いずれも商品名、住友化学工業製）などの水溶性尿素樹脂；オキサゾリン系反応性ポリマーK-1020E（商品名、日本触媒化学工業製）などの水性オキサゾリン化合物；などが挙げられる。

【0035】アルミナ水和物と上記バインダを含む分散液中に、上記の硬化剤を併用することにより、得られるインク受容層の耐水性を向上させることができる。

【0036】硬化剤の使用量は、バインダの固形分の5～40重量%程度が好ましい。分散液全体としては、硬化剤はバインダの一部と考えられる。

【0037】耐水化剤としては、ハロゲン化4級アンモニウム塩、4級アンモニウム塩ポリマー等公知の材料のなかから任意に選択できる。

【0038】インク受容層は、アルミナ水和物とバインダー等を含む分散液を塗工装置を用いて、基材上に塗布、乾燥する方法により形成される。塗工方法としては、たとえば、ブレードコート方式、エアナイフ方式、ロールコート方式、ブラッシュコート方式、グラビアコート方式、キスコート方式、エクストルージョン方式、スライドホッパー（スライドビート）方式、カーテンコート方式、スプレー方式等を用いることができる。

【0039】インク受容層形成のための分散液の塗工量は、固形分換算で、好ましくは0.5～60g/m²、より好ましくは5～45g/m²の範囲であり、この範囲であると良好なインク吸収性、画像解像性を得ることができる。塗工量を、形成されるインク受容層の厚みで表現すると、15μm以上、好ましくは20μm以上である。

【0040】基材としては、適度のサイジングを施した紙、無サイズ紙、レジンコート紙等の紙類、熱可塑性フィルムのようなシート状物及布はくが使用でき、とくに限定されない。熱可塑性フィルムの場合、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリカーボネートなどの透明フィルムやアルミナ水和物やチタンホワイト等の充填又は微細な発泡による不透明化したシートを用いることができる。

【0041】上記基材とインク受容層との接着性を良好にするために、コロナ処理等の表面処理を行ったり、易接着層を下引き層として設けてもよい。さらにカールを防止するために、基材の裏面あるいは所定の部位に樹脂

層や顔料層等のカール防止層を設けることもできる。

【0042】本発明の画像形成方法に使用されるインクは、主として色材（染料あるいは顔料）、水溶性有機溶剤及び水を含むものである。染料としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食用染料などに代表される水溶性染料が好ましく、インク定着性、画像の発色性、鮮明性、耐光性、安定性、その他の要求される性能を満たす画像を与えるものであればいずれでも使用できる。

【0043】水溶性染料は、一般に水又は水と水溶性有機溶剤からなる溶媒中に溶解して使用するものであり、これらの溶媒成分としては、好ましくは水と水溶性有機溶剤の混合物が使用されるが、インク中の水の含有量は、20～90重量%、好ましくは60～90重量%の範囲になるように調整することが好ましい。

【0044】水溶性有機溶剤としては、たとえば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数が1～4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコールなどのケトンあるいはケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2～6個の炭素数を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；等が挙げられる。

【0045】これらの水溶性有機溶剤のなかでも、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどの多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテル類が好ましい。多価アルコール類は、インク中の水が蒸発し、水溶性染料が析出することに基づくノズルの目づまりを防止するための湿潤剤としての効果が大きいととりわけ好ましい。

【0046】インクには染料の可溶化剤を加えることができる。可溶化剤は染料の溶媒に対する溶解性を飛躍的に向上させるものであり、代表的な可溶化剤としては、含窒素複素環式ケトン類であり、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどが挙げられる。

【0047】インクの特性を改善するために、更に粘度調整剤、界面活性剤、表面張力調整剤、pH調整剤、比抵抗調整剤、保存安定剤等を添加することができる。

【0048】記録媒体にインクを付与して記録を行う方法としては、インクジェット記録方法が好ましく、このようなインクジェット記録方法としては、インクの小滴を種々の駆動原理を利用して、オリフィスより吐出して記録を行なわせる従来公知のインクジェット記録方式のいずれのものにも、適用可能である。その代表例として、特開昭54-59936号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式は高速印字を可能とするためとりわけ好ましい。

【0049】

【実施例】以下に、実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、これらの例は本発明の好ましい例であって、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、文中、部とあるのは重量基準である。

【0050】アルミナ水和物の製造例

米国特許明細書第4、242、271号に記載された方法により、アルミニウムドデキシドを製造した。次に米国特許明細書第4、202、870号に記載された方法により、上記アルミニウムドデキシドを加水分解してアルミナスラリーを製造した。このアルミナスラリーに水を加えてアルミナ水和物固形分を7.9%とした。このアルミナスラリーのpHは9.5であった。

【0051】このスラリーに3.9%の硝酸溶液を加えてpHを調整し、コロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを75℃でスプレー乾燥して表1に示すアルミナ水和物(A及びB)を得た。

【0052】これらアルミナ水和物のBET比表面積及び細孔容積を以下の方法で求めた。

【0053】細孔容積(PV)は、120℃で24時間脱気した後、窒素吸着脱離法によりオートソープ(商品名、カンタクロック社製)を用いて測定した。

【0054】BET比表面積(SA)は、Brunauerの方法を用いて計算して求めた。

【0055】これらの結果を第1表に示す。

【0056】

【表1】

第1表

アルミナ水和物	SA (m ² /g)	PV (ml/g)
A	210.5	0.62
B	185.3	0.58

【0057】実施例1

イオン交換水/DMF(重量比8/2)の混合溶媒中に、蟻酸0.83重量部と硝酸0.28重量部を添加

し、更に上記アルミナ水和物Aを100重量部添加し、分散液を調製した。この場合、アルミナ水和物1gに対して蟻酸は180.3μmol、硝酸は44.4μmol含まれることに相当する。

【0058】この分散液を分散機(商品名:ポータブルミキサーA510、DSインペラー羽根使用、佐竹化学工業(株)製)を用いて1000rpmの回転速度で2時間攪拌した。

【0059】ついでポリビニルアルコール(商品名:ゴーセノールGH-23、日本合成化学工業(株))を固形分濃度で10%になるようにイオン交換水に溶解した水溶液を調製し、アルミナ水和物Aとの固形分重量比(P/B)が10/1になるように計量して上記の分散液に加えた。

【0060】更に硬化剤として、水溶性メラミン樹脂(商品名:スミレッズレジ613スペシャル、住友化学工業(株))を、ポリビニルアルコール/硬化剤の固形分重量比が10/2.5になるように上記の分散液に加え、1000rpmの回転速度で2時間攪拌し、アルミナ水和物/(ポリビニルアルコール+水溶性メラミン樹脂)が重量比で8/1の混合分散液を得た。この分散液の固形分濃度(アルミナ水和物+ポリビニルアルコール+水溶性メラミン樹脂)は18重量%であった。

【0061】基材として、白色ポリエステルフィルム(商品名:メリネックス339、ICI社製、厚さ125μm)を使用し、このフィルムにコロナ放電処理を施しながら、前記の混合分散液を10m/分の塗工速度でキスコートし、150℃で乾燥して、乾燥塗工厚が45μmのインク受容層を形成し、記録媒体を得た。

【0062】この記録媒体の物性及び評価結果を第2表に示す。

【0063】インク受容層の諸物性の評価・測定方法

1)インク受容層の塗膜状態

目視により評価した。平滑面が得られ、良好なものを○、割れ、クラック、はじき、スジ等の欠陥が生じたものを△とした。

2)光沢度

光沢度計(商品名:グロスチェッカーIG-320、(株)堀場製作所)を用いて、非印字部を7点測定し、これらの平均値を求めた。

3)印字特性

1mmに14本の割合のノズル間隔で、128本のノズルを有するドロップオンデマンドタイプのインクジェットヘッド(バブルジェットタイプのヘッド)をイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの4色に配分したインクジェットプリンタに以下の2種のインクを搭載して記録を行い、インクの吸収性、画像濃度、滲み、ビーディング、ブロンズについて評価を行った。

【0064】インク1

インク組成

- ・ 染料 (Y, M, C, Bk) 5部
- ・ エチレングリコール 10部
- ・ ポリエチレングリコール 10部
- ・ 水 75部

染料

Y: C. I. ダイレクトイエロー86

M: C. I. アシッドレッド35

C: C. I. ダイレクトブルー199

Bk: C. I. フードブラック2

【0065】インク2インク組成 (Yのインク組成はインク1に同じ)

- ・ 染料 (M, C, Bk) 1.7部
- ・ エチレングリコール 10.35部
- ・ ポリエチレングリコール 10.35部
- ・ 水 77.6部

染料

インク1に同じ

【0066】a) インク吸収性

上記4色のインクを単独または多色でベタ印字した直後のインク受容層の表面におけるインクの乾燥状態を印字部を指触して調べた。インク受容層に40ngのインクを1平方インチ当たり360×360ドット印字するインク量を100%とする。

【0067】インク1については、インク量300%でインクが指に付着しないものを◎、インク量200%でインクが指に付着しないものを○、インク量100%でインクが指に付着しないものを△とした。

【0068】インク2については、インク量350%でインクが指に付着しないものを◎、インク量300%でインクが指に付着しないものを○、インク量250%でインクが指に付着しないものを△とした。

【0069】b) 画像濃度

インク1、2のマゼンタインクでベタ印字した画像の濃度を、マクベス反射濃度計RD1255を用いて測定した。いずれの例においても4色中、マゼンタの画像濃度が最も低かったので、個々での評価対象とした。尚、インク2についてはインク量300%の値である。

【0070】c) しみ、ビーディング

インク1、2の4色のインクを単色又は多色でベタ印字した後のインク受容層表面でのしみ、インク受容層表面及び内部でのビーディングを目視にて観察し、評価した。単色印字でのインク量を100%とし、インク量300%でしみ及びビーディングが発生していないものを◎、インク量200%でしみ及びビーディングが発生していないものを○、インク量100%でしみ及びビーディングが発生していないものを△とした。

【0071】d) ブロンズ

シアンインクを単色でベタ印字した後のインク受容層表面にシアン染料が凝集しているかどうかで判断した。

【0072】インク1については、インク量300%で凝集していないものを◎、インク量200%で凝集していないものを○、インク量100%で凝集していないものを△とした。

【0073】インク2については、インク量350%で凝集していないものを◎、インク量300%で凝集していないものを○、インク量250%で凝集していないものを△とした。

【0074】実施例2～22及び参考例1、2

第2表及び第3表に示す条件に変更した以外は、実施例1と同様にして記録媒体を調製し、評価を行った。その結果を第2表及び第3表に示す。

【0075】【表2】

第2表 実施例1～14及び参考例1、2の評価結果

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
アルミナ水和物	A	A	A	A	A	A	B	B	A	B	A	B	B	A
有機酸	蟻酸	蟻酸	蟻酸	蟻酸	蟻酸	蟻酸	蟻酸	蟻酸	蟻酸	蟻酸	酢酸	酢酸	乳酸	乳酸
添加量 (μモル)	180.3	1.5	985.0	91.5	12.1	423.8	263.0	110.3	120.5	143.1	125.5	191.1	271.1	253.3
無機酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	塩酸	炭酸	硝酸	塩酸	硝酸	塩酸
添加量 (μモル)	44.4	14.8	93.7	967.0	1.2	121.5	71.5	325.2	53.2	131.6	61.8	49.9	85.5	74.7
受容層塗膜	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
光沢	58.3	55.4	57.5	56.1	55.3	57.2	55.5	56.2	57.3	55.2	56.4	57.5	56.4	55.6
インク1														
インク吸収性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
画像濃度	2.23	2.10	2.18	2.12	2.15	2.21	2.21	2.15	2.18	2.14	2.19	2.13	2.16	2.12
滲み	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
ビーディング	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
ブロンズ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
インク2														
インク吸収性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
画像濃度	2.09	2.00	2.07	2.02	2.04	2.08	2.09	2.05	2.06	2.03	2.08	2.03	2.05	2.02
滲み	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
ビーディング	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
ブロンズ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0076】

【表3】

第3表 実施例15～22及び参考例1、2の評価結果

実施例	15	16	17	18	19	20	21	22	参考例1	参考例2
アルミナ水和物	A	B	B	A	A	B	B	B	A	A
有機酸	クエン酸	クエン酸	シュウ酸	シュウ酸	マレイン酸	マレイン酸	マロン酸	マロン酸	蟻酸	—
添加量 (μモル)	200.0	101.9	56.5	83.2	43.8	58.1	29.8	16.2	375.0	—
無機酸	硝酸	塩酸	硝酸	塩酸	硝酸	塩酸	硝酸	塩酸	—	硝酸
添加量 (μモル)	50.0	89.0	321.0	283.4	71.6	95.2	131.5	231.4	—	85.4
受容層塗膜	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
光沢	57.1	56.8	58.2	57.6	55.8	55.5	55.3	54.9	49.8	50.7
インク1										
インク吸収性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
画像濃度	2.11	2.10	2.21	2.19	2.15	2.10	2.09	2.08	1.87	1.84
滲み	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
ビーディング	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
ブロンズ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
インク2										
インク吸収性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
画像濃度	2.01	2.00	2.09	2.08	2.06	2.01	1.99	1.98	1.79	1.76
滲み	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
ビーディング	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△
ブロンズ	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△

【0077】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、画像濃度が高く、滲みを抑え、しかもインクの多重記録に

おけるインク吸収性の改善、ビーディングの発生やブロンズ化の低減を可能とする。

フロントページの続き

(72)発明者 菅田 裕之
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内